

TY 8904-Act 3/8

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開 ⑧(3)

⑫ 公開特許公報(A) 平3-36229

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 22 C 27/02  
1/04  
27/02

識別記号

1 0 2 Z  
E  
1 0 3

庁内整理番号

7371-4K  
7619-4K  
7371-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)2月15日

審査請求 未請求 請求項の数 25 (全 10 頁)

⑮ 発明の名称 タンタル、ニオブ及びこれらの合金の粉末及び製品、及びその製法

⑯ 特 願 平2-164345

⑰ 出 願 平2(1990)6月25日

優先権主張 ⑱ 1989年6月26日 ⑲ 米国(US) ⑳ 371618

㉑ 発 明 者 ブラバト カマー アメリカ合衆国、ペンシルバニア 18104、アレントウ  
ン、ノース フォーティファースト ストリート 343

㉒ 出 願 人 キヤボット コーポレ アメリカ合衆国、マサチューセッツ 02254-9073、ウェ  
イシヨン ルサム、ウインター ストリート 950

㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

タンタル、ニオブ及びこれらの合金の粉末  
及び製品、及びその製法

2. 特許請求の範囲

1. タンタル、ニオブ、タンタル合金及びニオブ合金からなる群から選んだ金属のうちで、酸素含有量が300ppm未満である金属粉末。

2. 金属がタンタルである特許請求の範囲第1項記載の金属粉末。

3. 金属がニオブである特許請求の範囲第1項記載の金属粉末。

4. 金属がタンタル合金である特許請求の範囲第1項記載の金属粉末。

5. 金属がニオブ合金である特許請求の範囲第1項記載の金属粉末。

6. タンタル、ニオブ、タンタル合金及びニオブ合金からなる群から選んだ金属のうちで、この金属を約0.7 T<sub>m</sub> (T<sub>m</sub> (K) : 当該金属の同相温度 (homologous temperature)) より高い温度に暴

露しない、酸素含有量が300ppm未満の金属粉末の製法。

7. 金属がタンタルである特許請求の範囲第6項記載の製法。

8. 金属がニオブである特許請求の範囲第6項記載の製法。

9. 金属がタンタル合金である特許請求の範囲第6項の製法。

10. 金属がニオブ合金である特許請求の範囲第6項の製法。

11. タンタル、ニオブ、タンタル合金、及びニオブ合金からなる群から選んだ金属のうちで、この金属を約0.7 T<sub>m</sub> (T<sub>m</sub> (K) : 当該金属の同相温度) よりも高い温度に暴露しないで製造される酸素含有量が約300ppm未満の粉末冶金金属成形品。

12. 金属がタンタルである特許請求の範囲第11項記載の粉末冶金金属成形品。

13. 金属がニオブである特許請求の範囲第11項記載の粉末冶金金属成形品。

14. 金属がタンタル合金である 特許請求の範囲

第11項記載の粉末冶金金属成形品。

15. 金属がニオブ合金である特許請求の範囲第11項記載の粉末冶金金属成形品。

16. タンタル、ニオブ、タンタル合金及びニオブ合金からなる群から選んだ金属のうちで、酸素含有量が300ppm未満の粉末冶金金属成形品の製法であって、この金属を約  $0.7 T_m$  ( $T_m$  (°K) : 当該金属の同相温度) よりも高い温度に暴露しないで、酸素含有量が約300ppm未満の金属粉末から金属製品を成形する工程を含む方法。

17. 金属がタンタルである特許請求の範囲第16項記載の製法。

18. 金属がニオブである特許請求の範囲第16項記載の製法。

19. 金属がタンタル合金である特許請求の範囲第16項記載の製法。

20. 金属がニオブ合金である特許請求の範囲第16項記載の製法。

21. タンタル、ニオブ、タンタル合金、及びニオブ合金からなる群から選んだ金属のうちで、こ

の金属粉末の酸素含有量を減ずる方法であって、この金属粉末よりも高い酸素親和力をもつ金属の存在のもとで、この金属粉末の酸素含有量を約300ppm未満に減ずるのに十分な時間の間、この金属粉末を約  $0.7 T_m$  ( $T_m$  (°K) : 当該金属の同相温度) よりも高くない温度に加熱する方法を含む。

22. 金属粉末がタンタルである特許請求の範囲第21項記載の方法。

23. 金属粉末がニオブである特許請求の範囲第21項記載の方法。

24. 金属粉末がタンタル合金である特許請求の範囲第21項記載の方法。

25. 金属粉末がニオブ合金である特許請求の範囲第21項記載の方法。

### 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は酸素含有量の低いタンタル、ニオブ、及びこれらの合金の粉末及び製品、及びその製法に関する。

(3)

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

タンタル、及びニオブは通常粉末状の鉱石から抽出する。例えば、タンタルは通常ナトリウムとの化学反応でヘプタフルオロタンタル酸カリウム ( $K_2TaF_7$ ) を還元して製造する。通常この還元反応により塩でカプセル封じされた金属粉末が生成するので、この金属粉末を粉砕し、水及び酸で洗じようしてタンタル粉末を製造する。

次いでタンタル及びニオブ金属、及びこれらの合金を圧縮成形して圧粉体とする。得られる圧粉体が純金属であるのか又は合金であるのか、どのような形状あるいは形状が要求されるのか、及びその材料がどのように使用されるのかによって圧縮成形方法を選択する。通常タンタル、ニオブ、及びこれらの合金は、棒材、厚板、薄板、線材、管及びロッドのような鍛造品 (wrought products); 後工程で加工熱処理するための中間成形品 (pre-form); 及び機械加工及び仕上げ加工して様々な用途に使われるニアネットシェイプ (near net shape) に成形する。

(5)

(4)

一般に、タンタル、ニオブ及びこれらの合金は酸素と高い親和力をもつ。それ故、ニオブ、タンタル、あるいはこれらの合金からなる製品の酸素含有量はこれらの成形過程で増加する傾向にある。製品の酸素含有量はその機械的性質及び製作加工性に影響を及ぼす。一般に、製品の酸素含有量が増すと、製品の延性は減少し製品の強度は増加する。タンタル、ニオブあるいはこれらの合金からなる製品を様々な用途に使うためには、高い酸素含有量は好ましくない。それ故、これらの用途に適したタンタル、ニオブ、あるいはこれらの合金からなる製品を製造するためには、酸素含有量を低くしなければならない。

タンタル、ニオブあるいはこれらの合金からなる成形品を製造するために用いる種々の方法がある。例えば、一つの方法として、金属をまず真空中で電子ビームあるいは真空アーク溶解で溶解し、次いで加工熱処理して成形品とする。溶解温度は同相温度 ( $T_m$  (°K)) とも云われる。タンタルの  $T_m$  は 3,273 (°K) でありニオブの  $T_m$  は 2,745

(6)

(7)である。真空中での溶解は金属の酸素含有量を減少させる。

二番目の方法として、粉末状の金属をまずタンタル、ニオブあるいはこれらの合金の中間成形品、例えば棒材あるいはロッド、に冷間静水圧成形し、次いでこの中間成形品を0.7 T<sub>m</sub>より高い温度で抵抗焼結してタンタル、ニオブあるいはこれらの合金の成形品を製造する。通常、抵抗焼結するためには、中間成形品の両端を高真空容器内で水冷銅製端子間に固定し、次いで中間成形品に電流を流して中間成形品を0.7 T<sub>m</sub>を超える温度に加熱する。抵抗焼結法は高密度化と中間成形品の酸素含有量の低減を同時に起こす。

しかしながら、高密度化と酸素除去のために抵抗焼結法を使用するには多くの不利益が存在する。まず、抵抗焼結法はある限定された形状の製品、通常棒材あるいはロッド、を製造するだけに利用されよう。また抵抗焼結法では、局部的な過熱及び熱脆性を防ぐために、中間成形品の断面積が電流の流路にそって均一でなければならない。その

上、過気孔が消滅する前に中間成形品の中心部で酸素の減少がおこるように、その断面積は十分に小さくしなければならない。有効な酸素除去からして、最短寸法が約1.5インチを超える中間成形品は抵抗焼結に不向きである。更に、無支持の抵抗焼結時にクリープにともなう垂れ下りや熱間圧縮を防ぐためには、中間成形品は十分に小さくしなければならない。それ故、通常中間成形品は約40ポンドを超える重さであってはならない。

タンタル、ニオブ、あるいはこれらの合金の成形品を製造する第三の方法は、回転電極法である。この方法では、金属の棒材あるいはロッドをT<sub>m</sub>を超える温度に加熱する。この溶融金属を遠心力によって粉末状にする。出発原料ロッドの低酸素含有量はこの粉末に保持されるが、しかしながらこの粉末粒子は比較的球形でありまた化学的に製造された初期の粉末よりも通常粒径が粗い。これらの比較的球形の粉末粒子は一方向機械プレスには不向きである。その上、粉末粒子の粗さは、冷間静水圧成形でこの粉末からタンタル、ニオブあ

(7)

るいはこれらの合金の製品を成形するのに不向きである。

(課題を解決するための手段及び発明の作用効果)

酸素含有量が約300ppm未満のタンタル、ニオブ又はタンタル合金あるいはニオブ合金の新しい粉末を発明した。またタンタル、ニオブ又はこれらの合金の粉末を酸素活性金属、例えばマグネシウムの存在のもとで、約0.7 T<sub>m</sub>より低い温度に加熱するこれらの粉末の製法も発明した。

更にタンタル、ニオブ、及びこれらの合金から成形される酸素含有量が約300ppm未満の粉末金属成形品を発明した。その上約0.7 T<sub>m</sub>より高くない温度に金属を暴露することなく実行できるタンタル、ニオブ及びこれらの合金からなる酸素含有量が約300ppm未満である粉末金属成形品の新しい製法を発明した。

本発明では、タンタル、ニオブ、又はこれらの合金の粉末を酸素活性金属の存在下で、出発原料粉末の酸素含有量を約300ppm未満に低減するのに

(8)

十分な時間の間、約0.7 T<sub>m</sub>より低い温度に加熱することで、酸素含有量が約300ppm未満のタンタル、ニオブ、又はタンタルあるいはニオブ合金の粉末を製造する。更に、本発明では、酸素含有量が約300ppm未満のタンタル、ニオブ、又はこれらの合金の粉末を約0.7 T<sub>m</sub>より高い温度に暴露することなく圧縮成形することで、酸素含有量が約300ppm未満のタンタル、ニオブ及びこれらの合金の成形品を製造する。もし出発原料金属粉末の酸素含有量が約300ppmより高い場合には、まずこの粉末を例えば上述した手法を用いて300ppm未満のレベルまで脱酸しなければならない。タンタル粉末の0.7 T<sub>m</sub>は約2,018℃(2,291°K)でありニオブ粉末の0.7 T<sub>m</sub>は約1,650℃(1,923°K)に等しい。

本発明の粉末の長所は、この粉末が一方向機械プレスに良く適合した比較的球形粒子からなることである。

本発明の粉末のなお一層の長所は、この粉末が冷間静水圧加工に良く適合した比較的小さな粒子

(9)

(10)

からなることである。

酸素含有量が約300ppm未満の本発明のタンタル、ニオブ又はこれらの合金の成形品の長所は、この成形品がいかなる形状、断面積又はサイズにもなることである。

本発明の成形品の製法の長所は、この製法が酸素含有量が約300ppm未満であっていかなる形状、断面積又はサイズのタンタル、ニオブ又はこれらの合金の成形品を製造できることである。

酸素含有量が約300ppm（百万分の一の単位）未満である本発明のタンタル、ニオブ、又はタンタルあるいはニオブ合金の粉末を下記の手法で製造する。例えばナトリウム還元法で製造するタンタル、ニオブ又はこれらの合金の粉末を、この粉末よりも高い酸素親和力をもつ金属とともに真空容器内に装入する。この出発原料粉末の酸素含有量は約1,000ppm未満であることが好ましい。この粉末よりも酸素活性が高い金属として例えばマグネシウムがある。次に酸素含有量が約300ppm未満のタンタル、ニオブ又はタンタルあるいはニオブ合

金の粉末を製造するために、この容器を約0.7 T<sub>a</sub>を越えない温度まで加熱する。この金属粉末から酸素を拡散させて約300ppm未満の酸素を含有する金属粉末を製造するのに十分な時間の間加熱を継続する。次いで蒸発及びそれに続く選択的化学浸出あるいはこの粉末の溶解によって、酸素を含んだマグネシウムをこの金属粉末から除去する。

本発明のタンタル又はニオブ合金は、タンタルまたは（および）ニオブと、酸化イットリウム、酸化トリウム、又は酸化アルミニウムのような酸化タンタルよりも高い生成自由エネルギーをもつ酸化物とからなる合金を含む。この酸化物を酸素含有量が約300ppm未満のタンタルまたは（および）ニオブ粉末に配合する。本発明の合金は、タンタルまたは（および）ニオブと、タンタル又はニオブ粉末に配合した低酸素含有量の合金元素とからなる合金をも含む。ただしこの配合物の酸素含有量が約300ppm未満の場合である。更に本発明の合金は、タンタルまたは（および）ニオブと合金元素とからなる合金を含むが、酸素含有量が約300

(11)

ppm 未満の合金を形成するために、この合金元素とタンタルあるいは（および）ニオブ粉末を脱酸に先立って配合する。その上本発明の合金は、タンタルあるいは（および）ニオブと合金元素とからなる合金を含むが、ただしこの合金元素に同伴する酸素付加がこの合金の酸素含有量を300ppm以上にはしない。

上述したように、タンタル、ニオブ及びこれらの合金からなる粉末金属成形品の製法において、タンタル、ニオブ、又はタンタルあるいはニオブ合金の粉末はもし必要であればこの粉末を約0.7 T<sub>a</sub>より高い温度に暴露することなく、酸素含有量を約300ppm未満に脱酸し、次いで酸素含有量が約300ppmより低い、好ましくは約100ppmから約300ppmの間にある、タンタル、ニオブ、又はこれらの合金の成形品とするために、この粉末を約0.7 T<sub>a</sub>より高い温度に暴露することなく圧縮成形する。

本発明では、金属を約0.7 T<sub>a</sub>より高い温度に露しない場合、タンタル、ニオブ及びこれらの

(13)

(12)

合金に適用される、いずれも周知の粉末冶金技術を用いて、酸素含有量が約300ppm未満の粉末から酸素含有量が約300ppmより低い、タンタル、ニオブ又はこれらの合金を製造することができる。金属製品を成形するために使う典型的なこれらの粉末冶金技術には下記のものがあり、ステップを作業工程の順序にリストする。金属の焼結、加熱、又は他の処理のいずれもがこの金属を0.7 T<sub>a</sub>より高い温度に暴露しない場合には、このどの技術も本発明に利用できよう：

1. 冷間静水圧成形、焼結、カプセル充てん、高温静水圧圧縮及び加工熱処理；
2. 冷間静水圧成形、焼結、高温静水圧圧縮及び加工熱処理；
3. 冷間静水圧成形、カプセル充てん、高温静水圧圧縮及び加工熱処理；
4. 冷間静水圧成形、カプセル充てん及び高温静水圧圧縮；
5. カプセル充てん及び高温静水圧圧縮；
6. 冷間静水圧成形、焼結、カプセル充てん、

(14)

押出し加工及び加工熱処理；

7. 冷間静水圧成形、焼結、押出し加工、及び加工熱処理；

8. 冷間静水圧成形、焼結、及び押出し加工；

9. 冷間静水圧成形、カプセル充てん、押出し加工及び加工熱処理；

10. 冷間静水圧成形、カプセル充てん及び押出し加工；

11. カプセル充てん及び押出し加工；

12. 機械プレス、焼結及び押出し加工；

13. 冷間静水圧成形、焼結、カプセル充てん、鍛造加工及び加工熱処理；

14. 冷間静水圧成形、カプセル充てん、鍛造加工及び加工熱処理；

15. 冷間静水圧成形、カプセル充てん及び鍛造加工；

16. 冷間静水圧成形、焼結及び鍛造加工；

17. 冷間静水圧成形、焼結及び圧延；

18. カプセル充てん及び鍛造加工；

19. カプセル充てん及び圧延；

(15)

263 金属銅促進剤、及びレコ (Leco) \*501-507 標準炭素 (0.0066 + 0.0004% C) を用いるガス分析法でタンタル、ニオブ又はこれらの合金の粉末の炭素含有量を定量した。るつぽをマッフル炉に装入し 1,000℃ で 1 時間の間しゃく熱し、次いで清浄なデシケーター内で冷却し保管した。次にタンタル、ニオブ又はこれらの合金の粉末サンプル 1.0 グラムをるつぽに移した。次いでるつぽ内のタンタル、ニオブ、又はこれらの合金の粉末を約 1 グラムの金属銅促進剤で覆った。計器検査のために、それぞれ空サンプル (blank) 及び標準サンプルとして、1 スクープ分の金属銅促進剤だけを含んだるつぽ数個、及び標準炭素 1 グラムと金属銅促進剤 1 グラムを含んだるつぽ数個も用意した。炭素測定計を検量するために逐次空サンプルを分析し炭素測定計デジタルボルトメーター (DVM) の読みが炭素分 0.000000% を指示するように調整した。次に逐次標準サンプルを分析し炭素測定計 DVM の読みが炭素分 0.0066 + 0.0004% を指示するように調整した。検査の後、金属銅促進剤で覆

(17)

20. 冷間静水圧成形、焼結及び加工熱処理；

21. 溶射溶着；

22. 機械プレス及び焼結；及び

23. 機械プレス、焼結、再圧縮-再焼結法  
また圧縮成形、加熱及び変形加工とその他の組合せも利用できよう。

本発明の製品及び製法の効果及び長所を下記の例で詳しく説明するが、これらは具体例を示すものであって本発明の範囲がこれらに限定されるものではない。

#### 〔実施例〕

本発明の粉末及び成形品の特性を測定するために下記の分析試験法を用いた。

炭素含有量：

レココーポレーション (LECO Corporation)、  
3000 レイクビューアビニュー (Lakeview Avenue)、  
セントジョセフ (St. Joseph)、ミシガン州 (MI.)  
49805 で製作されたレコ (Leco) 1R-12 炭素測定計、  
レコ (Leco) \*528-035 るつぽ、レコ (Leco) \*501-

(16)

ったタンタル、ニオブ又はこれらの合金の粉末を含むるつぽを分析した。タンタル、ニオブ又はこれらの合金のサンプルに対する炭素測定計 DVM の読みは炭素分 ppm (百万分の一の単位) と等しい。  
窒素及び酸素含有量：  
レココーポレーション (Leco Corporation)、3000  
レイクビューアビニュー (Lakeview Avenue)、セ  
ントジョセフ (St. Joseph)、ミシガン州 (MI.)  
49805 で製作され販売されたレコ (Leco) TC-30  
酸素窒素分析計、レコ (Leco) \*760-414 グラフ  
ァイトるつぽ、及び巾 2 インチ (51mm)、厚さ 0.025  
インチ (0.64mm) のニッケル箔を用いてタンタル、  
ニオブ又はこれらの合金の粉末の窒素及び酸素含  
有量を定量した。ニッケル箔を 1 インチ (25.4mm)  
正方形に切出しきれいにしカプセルに成形した。  
0.2 グラムのサンプルをそれぞれのカプセルに移  
しカプセルを可能な最小容積に封じた。レコ (Leco)  
TC-30 酸素窒素分析計は、上述した炭素定量計を  
検査するために用いたのと同様な方法でまず空サ  
ンプル及び酸素と窒素含有量が既知の標準タンタ

(18)

ルを用いて検査し、次いで ppm 酸素及び ppm 窒素を発生させるためにサンプルを分析計に通した。

下記の性質を下表に示す ASTM 試験法に従って定置した。

性質	ASTM 試験法
粒 度	B-214
圧縮密度	B-212
結晶粒度	E-112
曲げ破壊強さ	B-528
粉末流動度	B-213
B.E.T. 表面積	C-699
降伏強さ	E-8
引張強さ	E-8
% 伸び率	E-8

成形品の密度：

成形品の密度を成形品の重さ及び大きさ、高さ、巾等を測定して計算した。大きさから、成形品の体積を立方センチメートルで算出した。次に密度は成形品の重さをその体積で割って算出した。

(19)

に示した。

粒 度	重量%
40/60	0.1%
60/100	56%
100/200	37.8%
200/325	2.4%
325	3.7%

## 例 2

例 2 は機械プレス及び焼結で製造した酸素含有量が約 205ppm のタンタル成形品を説明する。

例 1 の手順と同じ手順で準備した、炭素含有量が約 60ppm、酸素含有量が約 135ppm、及び窒素含有量が約 10ppm の脱酸タンタル粉末を出発原料粉末として用いた。このタンタル粉末を押型に装入し一軸圧縮で理論密度の約 80% の圧縮密度をもつ 4 インチ (102mm) 径のタブレットにプレスした。次いでこのタブレットを約 0.001 Torr (mmHg) よりも低い真空下で 2 時間の間 1,500℃ (0.54 T<sub>m</sub>) で焼結した。最終焼結タブレットは炭素含有量が

(21)

理論密度パーセント (%) :

成形品の理論密度パーセントは成形品の密度をその金属の理論密度、例えばタンタルでは 16.6 grams/cm<sup>3</sup> で割って計算した。

## 例 1

例 1 は酸素含有量が約 300ppm 未満のタンタル粉末の製造を説明する。酸素含有量が約 600ppm、炭素含有量が約 40ppm、及び窒素含有量が 10ppm 未満の出発原料タンタル粉末を重量で約 1% のマグネシウムと配合した。得られた配合物を 850℃ (0.34 T<sub>m</sub>) で 2 時間の間加熱した。次にこの配合物を圧力 0.001 Torr (mmHg) で 1,000℃ (0.38 T<sub>m</sub>) に更に加熱して酸素と反応しなかったマグネシウムを除去した。いかなる残存マグネシウムもこの粉末を室温で硝酸に浸漬して除去した。次いでこの粉末を水で洗じようし空気乾燥した。得られたタンタル粉末は酸素含有量が 135ppm、炭素含有量が 45ppm、及び窒素含有量が 45ppm であった。得られたタンタル粉末は見掛け密度が 4.12 g/cc 及び流動度は 50 グラムで 26 秒であった。粒度を下記に

(20)

約 60ppm、酸素含有量が約 205ppm 及び窒素含有量は約 10ppm であった。

## 例 3

本発明のタンタル、ニオブ又はこれらの合金の粉末が圧縮性であること及び本発明の粉末の強度を示すために、下記の試験をおこなった。

例 1 の手順と同じ手順で準備した、炭素含有量が約 60ppm、酸素含有量が約 135ppm、及び窒素含有量が約 10ppm の脱酸タンタル粉末を出発原料粉末として用いた。この出発原料粉末を押型に装入し種々の圧力で径が 1 インチ (25.4mm)、及び高さが約 1/2 インチ (12.7mm) のタブレットにプレスした。プレス圧力を関数としたタブレットの密度は下記のとおりであった。

(22)

圧力 (lbs./sq.in.)(kg/cm <sup>2</sup> )	密度 (%理論密度)
35,000 (2,461)	75.5
40,000 (2,812)	78
45,000 (3,164)	80
50,000 (3,515)	82.1
55,000 (3,867)	83.6
60,000 (4,212)	85.1
65,000 (4,570)	86.4
70,000 (4,921)	87.5
80,000 (5,624)	89.7
100,000 (7,030)	92.6

これらの結果は本発明の粉末が圧縮性であることを示している。

機械プレスした後の本発明の粉末の強度を示すために、例1の手順と同じ手順で準備した、炭素含有量が約60ppm、酸素含有量が約135ppm、及び窒素含有量が約10ppmの脱酸タンタル粉末を押型に装入し、種々の圧力で約1/2インチ(12.7mm)×約1/2インチ(12.7mm)×約2インチ(50.8mm)

(23)

による酸素含有量が約130ppmのタンタル成形品の製造を説明する。

例1の手順と同じ手順で準備した、炭素含有量が約10ppm、酸素含有量が約155ppm、及び窒素含有量が約15ppmの脱酸タンタル粉末を出発原料粉末として用いた。この粉末を60,000psi(4,218kg/cm<sup>2</sup>)、室温で冷間静水圧成形し、重さ約50ポンド(22.7kg)で約5.0インチ(127mm)×約10.3インチ(262mm)×約1.6インチ(40.6mm)の中間成形品とした。この中間成形品を気密カプセル充てんし、次いで42,000psi(2,953kg/cm<sup>2</sup>)、1,300℃(0.48T<sub>m</sub>)で4時間の間熱間静水圧圧縮して約4.75インチ(127mm)×約10.2インチ(259mm)×約1.45インチ(36.8mm)の中間成形品とした。この熱間静水圧圧縮した中間成形品は炭素含有量が約45ppm、酸素含有量が約130ppm及び窒素含有量が約10ppm未満であった。この熱間静水圧圧縮した中間成形品を、次いで約0.001Torr(mmHg)より低い真空下で2時間の間1,300℃(0.48T<sub>m</sub>)で焼鈍した後カプセルを除去した。得られた中間成形品を約0.4

(25)

の棒材にプレスした。これらの棒材の曲げ破断強さは下記のとおりであった。

圧力 (lbs./sq.in.)(kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ破断強さ (lbs./sq.in.)(kg/cm <sup>2</sup> )
20,000 (1,406)	1,100 (77.33)
30,000 (2,109)	1,940 (136.4)
37,000 (2,601)	2,720 (191.2)
60,000 (4,218)	7,700 (541.3)

一般に約2,000psi(lbs./sq.in.) ; (140.6kg/cm<sup>2</sup>)の最低強度がプレス成形体の通常のハンドリングに必要とされる。曲げ破断強度試験に加えて圧縮性試験のデータから、この強度レベルが30,000psi(210.9kg/cm<sup>2</sup>)をわずかに越えた圧力で成形し、そのプレス成形体が理論値の約75%の密度をもつ、本発明の粉末でこの強度レベルが得られることを示している。

## 例 4

例4は、金属を0.7T<sub>m</sub>より高い温度に暴露することなく冷間静水圧成形(CIP)、次いで熱間静水圧圧縮(HIP)及びそれに続く加工熱処理(THP)

(24)

インチ(10.2mm)の厚さに圧延した。次いでこの圧延した中間成形品を約0.001Torr(mmHg)より低い真空下で2時間の間1,300℃(0.48T<sub>m</sub>)で焼鈍した。次にこの中間成形品を約0.08インチ(2mm)の厚さに再圧延した。次いでこの再圧延した中間成形品を約0.001Torr(mmHg)より低い真空下で2時間の間1,300℃(0.48T<sub>m</sub>)で焼鈍した。次にこの中間成形品を約0.015インチ(1.8mm)の厚さに圧延した。次いでこの3回圧延した中間成形品を約0.001Torr(mmHg)より低い真空下で2時間の間1,300℃(0.48T<sub>m</sub>)で焼鈍した。種々の厚さの中間成形品のサンプルをここに記述した工程中で得た。種々の厚さの中間成形品の機械的性質はこの焼鈍条件下で下記のとおりであった。

(26)

条 件	降伏強さ		引張強さ		伸び率 (%)	結晶粒度
	(lbs./sq.in.)	(kg/cm <sup>2</sup> )	(lbs./sq.in.)	(kg/cm <sup>2</sup> )		
HIPによる	34,800	(2,446)	52,700	(3,705)	48	7
t = 0.25 in. (1.79mm)	39,300	(2,763)	48,400	(3,403)	47	—
t = 0.08 in. (2.03mm)	42,600	(2,995)	51,300	(3,606)	41	—
t = 0.03 in. (0.76mm)	43,700	(3,072)	54,000	(3,796)	40	—
t = 0.015in. (0.38mm)	40,800	(2,868)	51,100	(3,592)	40	8

(27)

これらの性質は、約0.7T<sub>m</sub>より高い温度で焼結して製造されたタンタルシートの性質に匹敵する。このことは本発明の粉末及び成形品は、約0.7T<sub>m</sub>より高い温度で焼結して製造された製品と同じ用途に利用できることを示している。

## 例 5

例5は、金属を0.7T<sub>m</sub>より高い温度に暴露することなく冷間静水圧成形、焼結及びそれに続く加工熱処理による、酸素含有量が約140ppm、炭素含有量が30ppm、及び窒素含有量が15ppmのタンタル成形品の製造を説明する。

例1の手順と同じ手順で準備した、炭素含有量が約10ppm、酸素含有量が約155ppm、及び窒素含有量が約15ppmの脱酸タンタル粉末を出発原料粉末として用いた。この粉末を60,000psi (4,218kg/cm<sup>2</sup>)で冷間静水圧圧縮し重さが約25ポンド (11.34g)で、約0.63インチ (16.0mm) × 約2.5インチ (63.5mm) × 約25インチ (635mm) の棒状中間成形品とした。理論密度の約95%の密度をもつ中間成形品を製造するために、この中間成形品を

約0.001Torr (mmHg)より低い真空下で2時間の間1,500℃ (0.53T<sub>m</sub>)で焼結した。次にこの中間成形品を厚さ(t)が約0.2インチ (5.1mm)、巾が約6インチ (152.4mm)及び長さが約30インチ (762mm)に圧延した。次いでこの圧延中間成形品を約0.001Torr (mmHg)より低い真空下で2時間の間1,300℃ (0.48T<sub>m</sub>)で焼鈍した。この成形シートは炭素含有量が30ppm、酸素含有量が140ppm、及び窒素含有量が15ppmであった。このシートの密度は理論密度の100%であり結晶粒度は8.5であった。このシートの縦軸線は降伏強さが54,700psi (3,845kg/cm<sup>2</sup>)、引張強さは40,000psi (2,812kg/cm<sup>2</sup>)、及び伸び率は45%であった。このシートの横軸線は降伏強さが54,100psi (3,803kg/cm<sup>2</sup>)、引張強さが36,600psi (2,573kg/cm<sup>2</sup>)及び伸び率は46%であった。これらの結果はこのシートは、約0.7T<sub>m</sub>より高い温度にタンタルを暴露して製造されたシートと同じ用途に利用できることを示している。

(28)

(29)



## 例 6

例 6 は、金属を  $0.7 T_u$  より高い温度に露することなく機械プレス、焼結、再圧縮及び再焼結により製造した、酸素含有量が約 205ppm、炭素含有量が 60ppm 及び窒素含有量が 10ppm のタンタル成形品の製造を説明する。

例 1 の手順と同じ手順で準備した、炭素含有量が約 60ppm、酸素含有量が約 135ppm、及び窒素含有量が約 10ppm の脱酸タンタル粉末を出発原料粉末として用いた。このタンタル粉末を押型に装入し、一軸圧縮にて 0.3 インチ (7.6 mm) 径で高さが 0.14 インチ (3.6 mm) のタブレットに機械プレスした。次いでこのタブレットを約 0.001 Torr (mmHg) より低い真空下で 2 時間の間  $1,450^{\circ}\text{C}$  ( $0.53 T_u$ ) で焼結した。この最終焼結タブレットは炭素含有量が約 60ppm、酸素含有量が約 205ppm 及び窒素含有量が約 10ppm であった。次にこの焼結タブレットを中間成形品に再圧縮した。この中間成形品を次いで約 0.001 Torr (mmHg) より低い真空下で 2 時間の間  $1,450^{\circ}\text{C}$  ( $0.53 T_u$ ) で再

(30)

( $0.48 T_u$ ) で焼鈍した。この焼鈍中間成形品は炭素含有量が約 90ppm、酸素含有量が約 165ppm、窒素含有量が約 10ppm 未満、降伏強さが 41,600 psi (2,924 kg/cm<sup>2</sup>)、引張強さが 60,300 psi (4,239 kg/cm<sup>2</sup>)、及び伸び率が 52% であった。この焼鈍中間成形品の結晶粒度は 12.5 ミクロンであった。

この焼鈍中間成形品の性質は、この焼鈍中間成形品がそれに続く加工熱処理に適していることを示している。

## 例 8

例 8 は、金属を  $0.7 T_u$  より高い温度に露することなく溶射溶着で製造した、酸素含有量が約 155ppm のタンタル成形品の製造を説明する。

例 1 の手順と同じ手順で準備した、炭素含有量が約 80ppm、酸素含有量が約 155ppm、及び窒素含有量が約 10ppm 未満の脱酸タンタル粉末を出発原料粉末として用いた。この粉末を、ハステロイ合金 X (ハステロイ (Hastelloy) はハynesコーポレーション、パークアビニュー、ココモ、インディアナ州 (Hayness Corporation, Park Avenue,

(32)

焼結した。得られた再焼結中間成形品はタンタル成形品を製造するための押出し加工に通した。

## 例 7

例 7 は、金属を  $0.7 T_u$  より高い温度に露することなく冷間静水圧成形、カプセル充てん次いで押出し加工により製造した酸素含有量が約 165ppm、炭素含有量が 90ppm、及び窒素含有量が 10ppm のタンタル成形品の製造を説明する。

例 1 の手順と同じ手順で準備した、炭素含有量が約 80ppm、酸素含有量が約 155ppm、及び窒素含有量が約 10ppm 未満の脱酸タンタル粉末を出発原料粉末として用いた。このタンタル粉末を 60,000 psi (4,218 kg/cm<sup>2</sup>) で冷間静水圧成形し約 2 インチ (51 mm) 径で長さが約 5 インチ (127 mm) のロッド状の中間成形品とした。このロッド状の中間成形品を次いで鋼製容器に気密カプセル充てんして  $1,150^{\circ}\text{C}$  ( $0.43 T_u$ ) で 5/8 インチ (15.9 mm) ダイスから押出し加工した。次にカプセル充てん用鋼製容器を除去しこの中間成形品を約 0.001 Torr (mmHg) より低い真空下で 2 時間の間  $1,300^{\circ}\text{C}$

(31)

Kokomo, Indiana) から製造販売されている合金の商標である。) から成形した合金支持体上に厚さ 0.01 インチ (0.25 mm) に溶射溶着した。本発明の粉末の粒度、流動特性及び酸素含有量は溶射溶着による圧縮成形に適していることを示し、何ら問題はなかった。

## 例 9

例 9 は酸素含有量が 175ppm のニオブ粉末の製造を説明する。酸素含有量が約 680ppm、炭素含有量が約 25ppm、及び窒素含有量が約 70ppm のニオブ出発原料粉末を重量で約 1.5% のマグネシウムと配合した。得られた配合物をアルゴン雰囲気中にて  $850^{\circ}\text{C}$  ( $0.34 T_u$ ) で 2 時間の間加熱した。次いでこの配合物を圧力 0.001 Torr (mmHg) で  $850^{\circ}\text{C}$  ( $0.34 T_u$ ) に更に加熱して酸素と反応しなかったマグネシウムを除去した。いかなる残存マグネシウムもこの粉末を室温で硝酸に浸漬して除去した。次いでこの粉末を水で洗じようし空気を乾燥した。得られたニオブ粉末は酸素含有量が 175ppm、炭素含有量が 20ppm、及び窒素含有量が 55ppm で

(33)

あった。この得られたニオブ粉末は見掛け密度が  
 3.45g/cc及び流動度は50グラムで22秒であった。  
 粒度を下記に示した。

粒 度	重量%
60/100	—
100/200	74%
200/325	23%
325/500	2%
-500	1%

## 特許出願人

キャボット コーポレイション

## 特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 石 田 敏

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也